

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/077837 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C02F 1/72, 1/28, 1/32, 1/66, 1/70, 9/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002251  
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-038696 2004 年 2 月 16 日 (16.02.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田畑 正敬

(TABATA, Masanori). 千代丸 勝 (CHIYOMARU, Masaru). 洲崎 誠 (SUSAKI, Makoto). 白日 由紀子 (SHIRAKUSA, Yukiko). 上村 一秀 (KAMIMURA, Kazuhide). 伊藤 哲也 (ITO, Tetsuya). 中村 博之 (NAKAMURA, Hiroyuki).

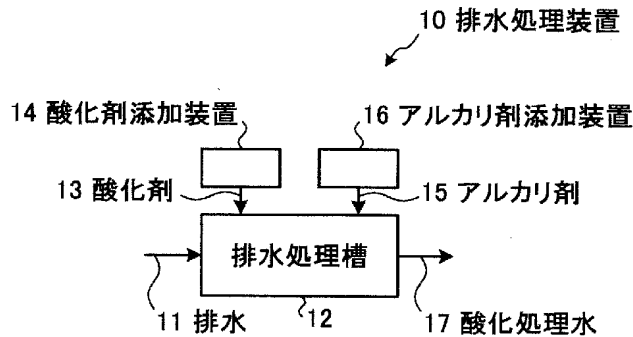
(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[ 続 葉 有 ]

(54) Title: WASTEWATER TREATMENT APPARATUS

(54) 発明の名称: 排水処理装置



10- WASTEWATER TREATMENT APPARATUS  
11- WASTEWATER  
12- WASTEWATER TREATMENT TANK  
13- OXIDIZING AGENT

14- OXIDIZING AGENT ADDITION DEVICE  
15- ALKALI AGENT  
16- ALKALI AGENT ADDITION DEVICE  
17- OXIDATION-TREATED WATER

(57) Abstract: A wastewater treatment apparatus (10) for treating a wastewater containing a substance being difficult to decompose, which comprises a wastewater treatment tank (12) for treating a waste water (11), an oxidizing agent addition device (14) for adding an oxidizing agent (13) to said wastewater treatment tank (12), and an alkali agent addition device (16) for adding an alkali agent (15) to the wastewater treatment tank (12). The above substance being difficult to decompose in a wastewater can be completely decomposed by setting the pH in the wastewater treatment tank (12) at the alkali side and subjecting the tank to an oxidation treatment with an oxidizing agent.

(57) 要約: 本発明にかかる排水処理装置は、排水処理装置 (10) は、難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水 (11) を処理する排水処理槽 (12) と、該排水処理槽 (12) に酸化剤 (13) を添加する酸化剤添加装置 (14) と、前記排水処理槽 (12) にアルカリ剤 (15) を添加するアルカリ剤添加装置 (16) とを具備してなり、排水処理槽 (12) をアルカリ側条件とすることで、酸化剤による酸化処理により、排水中の難分解物質を完全に分解処理することができる。

WO 2005/077837 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 排水処理装置

### 技術分野

- [0001] 本発明は、例えば石炭ガス化工程において発生するガス洗浄排水に含まれるCOD成分を除去することができる排水処理装置を提供する。

### 背景技術

- [0002] 例えば、石炭ガス化炉から排出される排ガスの浄化工程から生成する排水には有機物等のいわゆるCOD(CHEMICAL OXYGEN DEMAND)成分が含まれる。このCOD成分は、例えば塩化第二鉄やPACなどの凝集剤を添加する凝集沈澱処理では除去が困難である。

次亜塩素酸ソーダや過酸化水素などの酸化剤による処理では効率が悪く、COD成分の除去率は60%程度に止まる。

- [0003] 更に強力な酸化剤であるオゾンで処理した場合でも除去率は80%程度であり、COD濃度が高い場合には排水の排出基準を満たすことができない。また、このCOD成分は活性炭に極めて吸着され難く、十分な処理を行うためには多量の活性炭を消費することになる。

- [0004] このような難処理性の石炭ガス化排水のCOD排水を処理するために、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂と接触させ、同樹脂にCOD成分を吸着させる方法が提案されている(特許文献1)。

- [0005] 特許文献1:特開2003-305467号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、この方法ではCOD成分は排水から取り除かれるものの、COD成分で飽和となったアニオン交換樹脂が固体廃棄物として蓄積される問題点があった。また、同樹脂を再生することにより樹脂の廃棄は避けることができるが、再生水にはCOD成分が濃縮されており、水量は減少するものの放流することはできない。そこで、水分を蒸発させてCOD成分を析出させ、固体廃棄物として処理しなければならない。

またCOD成分を確実に処理でき、かつ廃棄物を生成しない処理方法が切望されている。

特に石炭ガス化設備から排出される排水中の難分解物質であるチオ硫酸イオン及びギ酸等のCOD成分を確実に分解する技術の出現が望まれている。

[0007] 本発明は、前記問題に鑑み、COD成分を確実に処理でき、かつ廃棄物を生成しない排水処理装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水を処理する排水処理槽と、該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置と、前記排水処理槽にアルカリ剤を添加するアルカリ剤添加装置とを具備してなることを特徴とする排水処理装置にある。

[0009] 第2の発明は、難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水を処理する排水処理槽と、該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置と、紫外線を照射する紫外線処理装置とを具備してなることを特徴とする排水処理装置にある。

[0010] 第3の発明は、第2の発明において、前記排水処理槽にアルカリ剤を添加するアルカリ剤添加装置を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。

[0011] 第4の発明は、第1又は第2の発明において、前記排水処理槽の後流側に酸を添加する酸添加装置を有する酸性処理槽を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。

[0012] 第5の発明は、第1又は第2の発明において、前記排水処理槽の(酸化剤持込有効酸素量(mg/L)/排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が10～0.7の範囲であることを特徴とする排水処理装置にある。

[0013] 第6の発明は、第2の発明において、前記紫外線処理装置の(酸化剤持込有効酸素量(mg/L)/排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が20～0.5の範囲であることを特徴とする排水処理装置にある。

[0014] 第7の発明は、第2の発明において、前記排水処理槽のpHが7～12の範囲であることを特徴とする排水処理装置にある。

- [0015] 第8の発明は、第4の発明において、前記酸性処理槽のpHが2〜6であることを特徴とする排水処理装置にある。
- [0016] 第9の発明は、第2の発明において、前記紫外線処理装置の後流側に、活性炭槽と中和槽を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。
- [0017] 第10の発明は、第2の発明において、前記紫外線処理装置の前流側に、pH調整装置を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。
- [0018] 第11の発明は、第2の発明において、前記紫外線処理装置の後流側に、還元槽を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。
- [0019] 第12の発明は、第11の発明において、前記還元槽の後流側に曝気槽を設けたことを特徴とする排水処理装置にある。
- [0020] 第13の発明は、第1乃至12の発明において、前記排水中の有機物を除去する活性炭吸着装置又は懸濁物を除去する濾過装置のいずれか一方又は両方を前処理装置として設けたことを特徴とする排水処理装置にある。

### 発明の効果

- [0021] 本発明によれば、アルカリ条件下において酸化剤により処理することで、排水中の難分解物質を分解処理することができる。

また、アルカリ条件下での酸化剤による酸化処理につづき、酸性条件での酸化剤による酸化処理を行うことで、さらに難分解物質の処理が可能となる。

また、酸化剤による酸化処理をした後に、紫外線照射を行うことで、難分解物質の分解処理を行うことができる。

特に、排水がガス化設備からのガス精製排水の場合には、酸化剤添加によるチオ硫酸イオンの酸化と、紫外線と酸化剤を組合せた促進酸化によるギ酸をはじめとする有機物分解の組合せにより、ガス化排水のCOD成分を効率よく行うことができる。

### 図面の簡単な説明

- [0022] [図1]図1は、実施例1にかかる排水処理置の概略図である。
- [図2]図2は、実施例2にかかる排水処理置の概略図である。
- [図3]図3は、実施例3にかかる排水処理置の概略図である。
- [図4]図4は、実施例3にかかる他の排水処理置の概略図である。

[図5]図5は、実施例4にかかる排水処理置の概略図である。

[図6]図6は、実施例5にかかる排水処理置の概略図である。

[図7]図7は、実施例6にかかる排水処理置の概略図である。

[図8]図8は、実施例7にかかる排水処理置の概略図である。

[図9]図9は、実施例8にかかる排水処理置の概略図である。

[図10]図10は、実施例9にかかる排水処理置の概略図である。

[図11]図11は、実施例10にかかる排水処理置を有するガス化設備の概略図である。  
。

[図12]図12は、第1の紫外線処理装置の概略図である。

[図13]図13は、第2の紫外線処理装置の概略図である。

[図14]図14は、第3の紫外線処理装置の概略図である。

[図15]図15は、試験例にかかる排水処理置の概略図である。

## 符号の説明

- [0023]    10 排水処理装置  
          11 排水  
          12 排水処理槽  
          13 酸化剤  
          14 酸化剤添加装置  
          15 アルカリ剤  
          16 アルカリ剤添加装置

## 発明を実施するための最良の形態

- [0024]    以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

## 実施例 1

- [0025]    本発明による実施例1に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図1は、実施例1に係る排水処理装置を示す概略図である。

図1に示すように、本実施例に係る排水処理装置10は、難分解性物質を含む排水

を処理する排水処理装置であって、排水11を処理する排水処理槽12と、該排水処理槽12に酸化剤13を添加する酸化剤添加装置14と、前記排水処理槽12にアルカリ剤15を添加するアルカリ剤添加装置16とを具備してなるものである。

[0026] ここで、本発明で、排水中の難分解性物質とは、いわゆるCOD成分であり、例えばチオ硫酸、ギ酸、シアン、チオシアン、フェノール、ベンゼン、安息香酸、クロロフェノール、クロロアニリン、アミノ安息香酸、酢酸、又はヒダントインを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、以下の説明では、難分解性物質の一例として、チオ硫酸、ギ酸を例にして説明する。

[0027] ここで、本発明で難分解性物質を含む排水は、例えばガス化設備からの排水、化学品、薬剤品の製造設備からの排水、その他一般工場からの排水を例示することができるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、上述した難分解性物質を含む排水、水溶液の分解処理に適している。

[0028] 前記排水処理槽12への酸化剤の添加は、(酸化剤持込有効酸素量(mg/L) / 排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が10～0.7の範囲となるように添加するようにすればよい。

これは、(酸化剤持込有効酸素量(mg/L) / 排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が0.7未満であると、COD成分の分解が十分に進行せず、酸化効果が発現せず、好ましくなく、一方、(酸化剤持込有効酸素量(mg/L) / 排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が10を超える場合には、化学反応上からは規定はないものの、酸化剤消費の経済性が好ましくないからである。

[0029] 前記酸化剤13としては、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、オゾン等を挙げることができる。

[0030] また、排水処理槽12へのアルカリ剤15の添加は、pHが7～12の範囲となるように添加するようにすればよい。pHの範囲としては、好ましくは、pHが7～11、より好ましくはpHが8～10とするのがよい。

ここで、CODの処理においては、アルカリ条件で分解反応が進行するが、特にpHの範囲には限定されるものではない。なお、アルカリ剤の消費が少なく、経済的な観点から排水の性状に近似したpHを選定するようにすればよい。

[0031] 前記アルカリ剤は特に限定されるものではなく、例えば水酸化ナトリウムを挙げることができる。

[0032] 前記装置を用いて排水を処理する処理時間は特に限定されるものではないが、数分から数時間、30分から3時間とするのが好ましい。

[0033] 本実施例にかかる排水処理装置によれば、排水処理槽12をアルカリ側条件とすることで、酸化剤による酸化処理により、排水中の難分解物質を完全に分解処理することができる。

なお、酸化処理水17は排水基準に適合するように、例えば中和処理装置等においてpHを適宜調整し、その後放流することができる。

## 実施例 2

[0034] 図2は本発明の第2の実施例にかかる排水処理装置の概略図である。

なお、実施例1における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図2に示すように、本実施例にかかる排水処理装置は、実施例1の装置において、前記排水処理槽12の後流側に、酸21を添加する酸添加装置22を有する酸性処理槽23を設けたものであり、アルカリ条件における酸化処理水20を酸性条件において処理するようにしたものである。

[0035] ここで、前記添加する酸21としては、例えば硫酸、塩酸等を挙げることができる。

[0036] また、酸性処理槽23への酸21の添加は、pHが2〜6の範囲となるように添加するようにすればよい。これは、pHがこれらの範囲外であると、難分解性物質の酸化が十分に発揮できないからである。また、酸性処理槽23におけるpHは、好ましくはpH2〜4、より好ましくはpH2〜3とするのがよい。

なお、酸性処理は、pHが低い強酸性側ほど反応の進行が進む。しかしながら、次の工程の領域でのpH及び酸の薬剤の使用量に応じて、総合して選定するようにすればよい。

[0037] このように、排水処理槽12ではアルカリ側の条件下において、酸化剤による難分解物質の処理をし、その後、酸性処理槽23において、酸性側の条件下において、酸化剤による難分解処理をするので、例えばCOD物質がチオ硫酸の場合、初めに、例



えばpH8～10の弱アルカリで処理し、その後、例えばpH2～3で処理することとなるので、アルカリ性条件下において、チオ硫酸が中間体までしか分解しないような場合であっても、チオ硫酸イオンがほぼ完全に硫酸イオンまで酸化されることとなる。

### 実施例 3

[0038] 本発明による実施例3に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図3は、実施例3に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例2における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図3に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水11を処理する排水処理槽12と、該排水処理槽12に酸化剤13を添加する酸化剤添加装置14と、紫外線UVを照射する紫外線処理装置31とを具備してなるものである。

なお、排水処理槽12における酸化剤13の添加量は実施例1と同様である。

[0039] 前記紫外線処理装置の(酸化剤持込有効酸素量(mg/L)/排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が20～0.5の範囲となるように、必要であれば、酸化剤を補うようにする。

[0040] また、前記紫外線処理装置のUV照射量(Watt)/流入COD量(g/h)は、5～500の範囲となるように調整すればよい。これは、紫外線処理装置のUV照射量(Watt)/流入COD量(g/h)が5未満では、CODの分解処理効果が十分発現されず、一方紫外線処理装置のUV照射量(Watt)/流入COD量(g/h)が500を超える場合には、消費電力が増加し経済性の面から好ましくないからである。

[0041] また、紫外線を照射する装置としては、例えば波長10～390nmの紫外線を発する紫外線ランプを使用すればよい。なお、特に好ましくは主波長が254nmの低圧紫外線ランプを使用するのがよい。なお、紫外線を照射する装置であれば、紫外線ランプに限定されるものではない。

[0042] この紫外線処理装置におけるUV酸化には、pHが1.5～7の範囲、好ましくは2～5、さらに好ましくは2～4の範囲とするのがよい。

[0043] 紫外線処理装置の方式について、図12～14にその一例を示す。

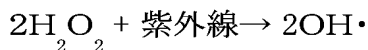
図12は、第1の紫外線処理装置31-1の概略図である。紫外線処理装置31-1は、酸化処理水17を流入させてなる反応槽31aと、該反応槽31aの内部に円筒型の紫外線透過性のガラス管で覆われた紫外線ランプ(UVランプ)31bとから構成されている。紫外線ランプ31bから発せられた紫外線(UV)がガラス管を通して酸化処理水17に照射され、酸化処理水17中のCOD成分を分解させる。

[0044] 図13は、第2の紫外線処理装置31-2の概略図である。紫外線処理装置31-2は、酸化処理水17を流入させてなる紫外線を透過する反応槽31aと、該反応槽31aの外側に設置した紫外線ランプ31bとから構成されている。紫外線ランプ31bからの紫外線6は、反応槽31aを通して処理水17に排水に照射され、酸化処理水17中のCOD成分を分解させる。

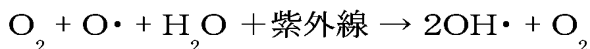
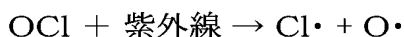
[0045] 図14は、第3の紫外線処理装置31-3の概略図である。紫外線処理装置31-3は、酸化処理水17を流入させてなる反応槽31aと、酸化処理水の上部に設置した紫外線ランプ31bとから構成されている。紫外線ランプ31bから紫外線が照射され、処理水17中のCOD成分を分解させる。

[0046] 紫外線処理装置では、処理水に酸化剤を含ませるようにしている。この酸化剤に紫外線を照射するとヒドロキシルラジカル(OH・)が生成する。

酸化剤として、例えば過酸化水素では、以下のような反応が進行する。



酸化剤として、例えば次亜塩素酸では、以下のような反応が進行する。



このヒドロキシルラジカルは非常に反応性に富んでおり、表1に示すように、酸化還元電位はオゾンよりも高い。

さらに、オゾンより反応対象の選択性が低いため、多様な有機物を酸化できる。

[0047] [表1]

表1

	酸化還元電位
OH $\cdot$	2.80V
O $_3$	2.07V
H $_2$ O $_2$	1.77V
Cl $_2$	1.36V

[0048] 以下に、本実施例の処理について説明する。

図3に示すように、排水11は、排水処理槽12における酸化工程に送られる。この酸化工程においては、排水処理槽12に酸化剤13が添加され、酸化処理を行う。

[0049] 次に紫外線処理装置31における紫外線反応工程に送られる。ここで、酸化剤濃度が紫外線処理に不足なほど低下していれば紫外線反応工程に入る前に酸化剤13を補給する。紫外線反応工程では紫外線が照射され、例えばギ酸などの有機物が分解される。この段階で、COD成分は排水基準以下まで処理される。

[0050] このように、排水処理槽12における酸化剤13による酸化処理に次いで、紫外線処理装置31における紫外線処理をするので、例えばギ酸等の有機物の分解処理が可能となり、実施例1又は実施例2に較べて処理水32中のCODの更なる低下を図ることができる。

[0051] また、図4に示すように、排水処理槽12にアルカリ剤13を添加するアルカリ剤添加装置16を設け、排水処理槽12における排水処理をアルカリ条件で積極的に行うようにするようにしてもよい。

#### 実施例 4

[0052] 本発明による実施例4に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図5は、実施例4に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例3における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。なお、酸化剤、アルカリ剤及び酸の供給装置についても省略する(以下の実施例についても同様である)。

図5に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例3にかかる装置において、紫外線(UV)を照射する紫外線処理装置31の後流側に、活性炭処理装置41及

び中和槽42を設けたものである。なお、本実施例では、前述した実施例3にかかる図4の装置を用いているが、実施例2にかかる図2で示すように、排水処理槽12による酸化処理の後流側に酸性処理槽23を設け、その後、紫外線処理装置31で処理するようにしている(以下、同様である)。

[0053] 前記紫外線処理装置31で処理した紫外線処理水43には過剰の酸化剤13が残存しているので、活性炭処理装置41を設置し、ここで、過剰の酸化剤13を還元するようにしている。さらに、前記活性炭処理装置41においては、活性炭により一部の残存する有機物を吸着し、COD成分の仕上げ処理をするようにしている。

[0054] また、活性炭処理水44は中和槽42に送られ、該中和槽42において、酸及びアルカリ剤により中和され、排出基準のpHに調整して、処理水45をその後放流するようにしている。

## 実施例 5

[0055] 本発明による実施例5に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図6は、実施例5に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例4における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図6に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例4にかかる装置において、紫外線(UV)を照射する紫外線処理装置31の前流側にpH調整槽46を設けたものである。

[0056] 紫外線処理装置31は、通常ステンレス製のものを使用している。このステンレスは塩素イオン数百mg/Lを含む酸性水では腐食が進行し易いので、pHを3より大きくすることが望ましい。そこで、酸性処理槽23と紫外線処理装置31との間にpH調整槽46を設け、アルカリ剤15を添加し、pHが3を超えるよう調整する。

## 実施例 6

[0057] 本発明による実施例6に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

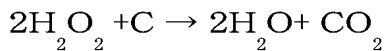
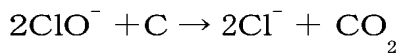
図7は、実施例6に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例5における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図7に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例4にかかる装置において、活性炭処理装置41の前流側に還元槽47を設けたものである。

[0058] 紫外線処理水43に残存する酸化剤濃度が高いと、活性炭処理装置41における活性炭の消費量が大きくなる。

下記反応式に示すように、活性炭は酸化剤との反応により炭酸ガスとなって減少する。



そこで、紫外線処理装置31と活性炭処理装置41との間に、還元槽47を設け、例えば亜硫酸塩などの還元剤48を添加して酸化剤濃度が100mg/L以下、好ましくは50mg/L以下となるまで還元するようにしている。なお、残存する酸化剤は活性炭処理装置41で処理するようにしている。

なお、還元剤48としては、例えば重亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ等を挙げることができる。

## 実施例 7

[0059] 本発明による実施例7に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図8は、実施例7に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例6における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図8に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例6にかかる装置において、還元槽47の後流側に、活性炭処理装置41の代わりに曝気槽48を設けたものである。

[0060] 前記還元槽47において、例えば亜硫酸イオンを生成する還元剤48を過剰に添加して、亜硫酸イオンを残存させることもできる。この場合、図8に示すように活性炭処理装置41の代りに曝気槽48を設け、空気を吹き込んで過剰の亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化するようにしている。

## 実施例 8

[0061] 本発明による実施例8に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図9は、実施例8に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例7における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図9に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例5にかかる装置において、排水処理槽12の前流に、活性炭吸着装置49を設けたものである。

- [0062] 例えば石炭ガス化設備からの排水には、例えばチオ硫酸及びギ酸の他に不明のCOD成分がある。この不明なCOD成分中には有機物も含まれている。前記有機物には活性炭に吸着され易い成分があるので、図9に示す活性炭吸着装置49に充填した活性炭に前もって吸着させ、酸化剤による酸化処理及び促進酸化処理の負荷を軽減する。

#### 実施例 9

- [0063] 本発明による実施例9に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図10は、実施例9に係る排水処理装置を示す概略図である。

なお、実施例1乃至実施例7における排水処理装置と同一の構成部材については同一の符号を付してその説明は省略する。

図10に示すように、本実施例に係る排水処理装置は、実施例5にかかる装置において、排水処理槽12の前流に濾過装置50を設けたものである。

- [0064] 排水中に含まれる成分の中で、例えば懸濁物質の中には、酸化剤13と反応する成分を含むものがある。そこで、図10に示すように、濾過装置50において予め排水中の懸濁物質を取り除くことで、その後の酸化剤13による酸化処理及び促進酸化処理の負荷を軽減する。濾過装置50としては、例えば砂濾過塔、カートリッジフィルタ、MF膜、セラミック膜及びUF膜等を挙げることができる。

#### 実施例 10

- [0065] 本発明による実施例10に係る排水処理装置を備えたガス化設備について、図面を参照して説明する。

図11はガス化設備を示す概略図である。

図11に示すように、ガス化剤をガス化するガス化炉51と、ガス化された原料ガス52を精製する例えば水スクラバー等の湿式のガス精製装置53と、精製されたガスであ

る燃料54を用いてタービンを駆動してなるガスタービン55と、ガス精製装置53からのS分を含んだガス56を脱硫する脱硫装置57と、ガス精製装置53からの排水58を処理する排水処理装置59と、脱硫装置57からの脱硫排水60を脱硫排水処理装置61と、処理済のガス62を排出する煙突63とから構成されている。

[0066] 本実施例にかかる排水処理装置は、ガス精製装置53からの排水58を処理する装置として用いて、排水中に含まれるCOD成分を処理するようにしている。

[0067] [試験例1]

以下の試験例により、本発明のCOD成分の処理の効果を示す。

COD濃度193mg/Lを含む排水の処理を図5に基づき説明する。

排水11中のCOD成分の内訳は、チオ硫酸由来COD171mg/L、ギ酸由来COD8mg/L及びその他成分由来14mg/Lである。

先ず、第1の酸化工程である排水処理槽12において、酸化剤13として次亜塩素酸を1,000mg/L添加した。第1の酸化工程でのpHはアルカリ剤(苛性ソーダなど)15の添加により、pH8〜10に維持する。

第1の酸化工程の処理水17は、酸性処理槽23における第2の酸化工程に送られ、酸(塩酸、硫酸など)21によりpH2〜3に保ち、残存する酸化剤によりチオ硫酸を完全に酸化する。

この完全酸化により、排水中のCOD濃度は21mg/Lであった。

[0068] 次に、この水は紫外線処理装置31における紫外線反応工程に送られる。

紫外線反応工程では紫外線が照射され、ギ酸などの有機物が分解される。

排水11の流量が17m<sup>3</sup>/hのとき、紫外線ランプの消費電力は10〜30kW、好ましくは15〜25kWである。この処理によりCOD濃度は12mg/L以下まで処理された。

紫外線処理水43には過剰の酸化剤が残存しているので、活性炭処理装置41における活性炭工程に送って過剰の酸化剤を還元する。また、活性炭工程では、一部の残存する有機物を吸着し、COD成分の仕上げ処理をする。

活性炭処理水44は、中和槽42における中和工程に送り、酸21及びアルカリ剤15により中和し、その後放流した。

[0069] [試験例2]

本試験は、バッチ処理により行った例である。

図15はバッチ処理にかかる排水処理装置の概略図である。

図15に示すように、排水処理槽12内の排水11に酸化剤13を添加して酸化処理する工程と、この酸化処理水17をポンプで送給し、紫外線処理装置31で紫外線と酸化剤の組合せによる促進酸化処理工程との2工程によりCOD成分を分解した。

COD成分を含む排水11を排水処理槽12に仕込む。排水11はポンプ19により紫外線処理装置31に送られ、その後排水処理槽12に戻る。排水11には酸化剤13(過酸化水素または次亜塩素酸塩)を添加する。酸化剤13の添加位置は排水処理槽12、あるいは排水処理槽12と紫外線処理装置31の間の配管のいずれでもよいが、本試験例では処理槽12に直接添加した。

[0070] 排水11に酸化剤13を添加し、紫外線を照射するとヒドロキシルラジカルが生成し、ギ酸をはじめとする有機物を分解するので、COD濃度が低下する。このヒドロキシルラジカルを利用する酸化反応は一般に促進酸化と呼ばれている。

例えば石炭ガス化排水の主たるCOD成分はチオ硫酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )及びギ酸( $\text{HCOOH}$ )が主体である。

チオ硫酸イオンを含む排水に酸化剤を添加するとチオ硫酸イオンは硫酸イオンまで酸化される。しかし、酸化が不十分であればテトラチオン酸( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ )で酸化が止まる。

チオ硫酸イオン164mg/L(COD換算で85mg/L)の排水に過酸化水素を500〜1,000mg/Lとなるように添加し、pHを8〜10に調整し、pHを維持しつつ30〜90分間(好ましくは60〜80分間)処理したところ、チオ硫酸濃度は11mg/Lまで低下し、テトラチオン酸は1mg/L未満であった。この液に塩酸を添加し、pHを2に調整して20〜60分間(好ましくは30〜40分間)処理したところチオ硫酸及びテトラチオン酸は1mg/L未満まで処理された。このとき、ギ酸の初期濃度は158mg/Lであったが、147mg/L(COD換算16mg/L)に低下したのみであった。

[0071] この過酸化水素処理水の過酸化水素をいったん還元処理した後、再度過酸化水素を500mg/L(試験実施範囲は150〜700mg/L)添加した。図15の排水処理槽12に仕込み、図12の紫外線処理装置31-1を使い、主波長254nmの16W低圧



紫外線ランプにより紫外線を照射しつつ、排水を循環させ促進酸化を試みたところ、6分間でCOD濃度は3mg/Lまで低下した。

[0072] [試験例3]

また、過酸化水素処理水をいったん還元処理した後、再度過酸化水素を500mg/L(試験実施範囲は150〜700mg/L)添加した。図15の排水処理槽12に仕込み、図13の紫外線処理装置31-1を使い、主波長254nmの28W低圧紫外線ランプ2本により紫外線を照射しつつ、排水を循環させたところ、60分間でCOD濃度は5mg/Lまで低下した。

[0073] [試験例4]

また、チオ硫酸イオン164mg/L(COD換算で85mg/L)の排水に有効塩素濃度12%の次亜塩素酸ソーダを1,000〜3,000mg/Lとなるように添加し、pHを8〜10に調整し、pHを維持しつつ60〜180分間(好ましくは90〜120分間)処理したところ、チオ硫酸濃度は1mg/L未満まで低下し、テトラチオン酸はCOD換算で約40mg/Lとなった。この液に塩酸を添加し、pHを2に調整して30〜120分間(好ましくは50〜90分間)処理したところテトラチオン酸は約20mg/Lまで処理された。このとき、ギ酸の初期濃度は158mg/Lであったが、145mg/L(COD換算16mg/L)に低下したのみであった。

[0074] この次亜塩素酸処理水をいったん還元処理した後、再度次亜塩素酸ソーダを160mg/Lを図15の排水処理槽12に仕込み、図14の紫外線処理装置31-3を使い、主波長254nmの16W低圧紫外線ランプにより紫外線を照射しつつ、排水を循環させたところ、10分間でCOD濃度は6mg/Lまで低下した。

酸化剤処理と促進酸化処理の二つの工程を合わせると、初期濃度102mg/Lの排水のCOD濃度が6mg/L以下まで低減した。

### 産業上の利用可能性

[0075] 以上のように、本発明にかかる排水処理装置は、排水中のCOD成分を効率的に処理することができ、例えばガス化設備から排出される排水等の処理に用いて適している。

## 請求の範囲

- [1] 難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、  
排水を処理する排水処理槽と、  
該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置と、  
前記排水処理槽にアルカリ剤を添加するアルカリ剤添加装置とを具備してなることを特徴とする排水処理装置。
- [2] 難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、  
排水を処理する排水処理槽と、  
該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置と、  
紫外線を照射する紫外線処理装置とを具備してなることを特徴とする排水処理装置。
- [3] 請求項2において、  
前記排水処理槽にアルカリ剤を添加するアルカリ剤添加装置を設けたことを特徴とする排水処理装置。
- [4] 請求項1又は2において、  
前記排水処理槽の後流側に酸を添加する酸添加装置を有する酸性処理槽を設けたことを特徴とする排水処理装置。
- [5] 請求項1又は2において、  
前記排水処理槽の(酸化剤持込有効酸素量(mg/L)/排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が10～0.7の範囲であることを特徴とする排水処理装置。
- [6] 請求項2において、  
前記紫外線処理装置の(酸化剤持込有効酸素量(mg/L)/排水中のCOD濃度(mg/L))濃度比が20～0.5の範囲であることを特徴とする排水処理装置。
- [7] 請求項2において、  
前記排水処理槽のpHが7～12の範囲であることを特徴とする排水処理装置。
- [8] 請求項4において、  
前記酸性処理槽のpHが2～6であることを特徴とする排水処理装置。
- [9] 請求項2において、

前記紫外線処理装置の後流側に、活性炭槽と中和槽を設けたことを特徴とする排水処理装置。

[10] 請求項2において、

前記紫外線処理装置の前流側に、pH調整装置を設けたことを特徴とする排水処理装置。

[11] 請求項2において、

前記紫外線処理装置の後流側に、還元槽を設けたことを特徴とする排水処理装置。

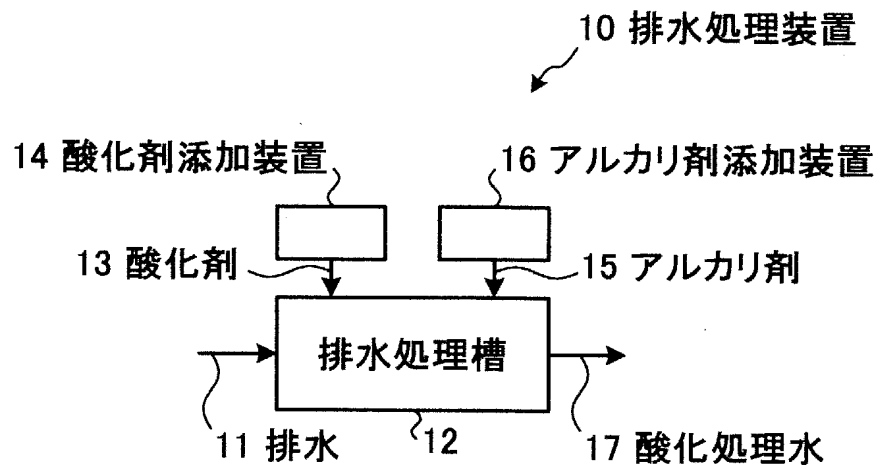
[12] 請求項11において、

前記還元槽の後流側に曝気槽を設けたことを特徴とする排水処理装置。

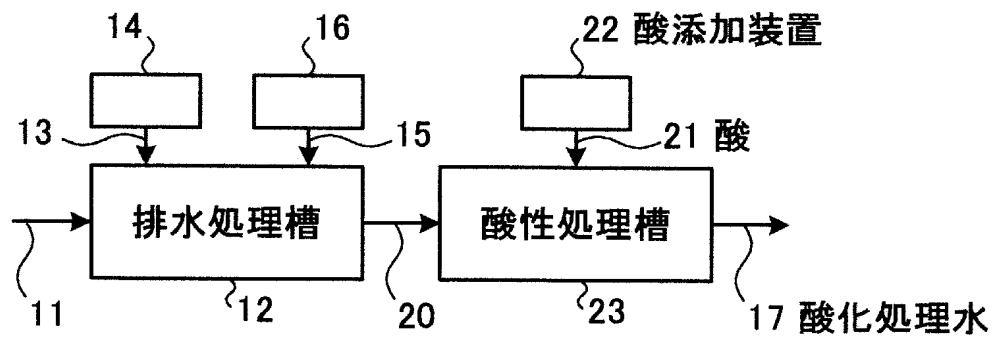
[13] 請求項1乃至12のいずれか一つにおいて、

前記排水中の有機物を除去する活性炭吸着装置又は懸濁物を除去する濾過装置のいずれか一方又は両方を前処理装置として設けたことを特徴とする排水処理装置。

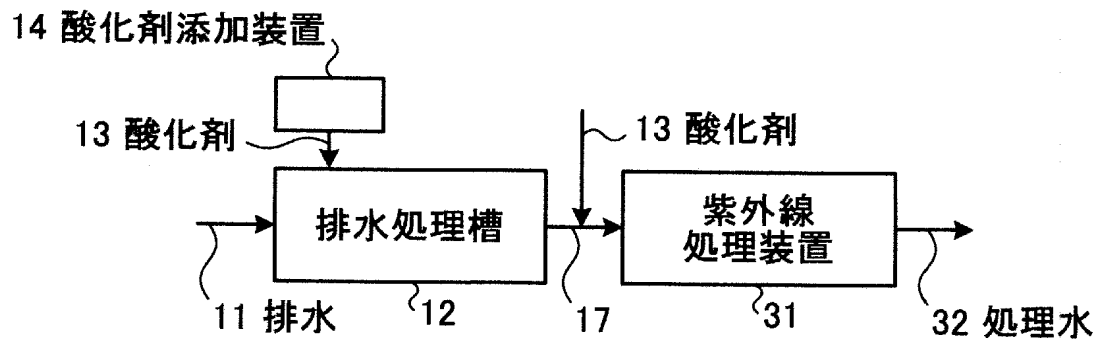
[図1]



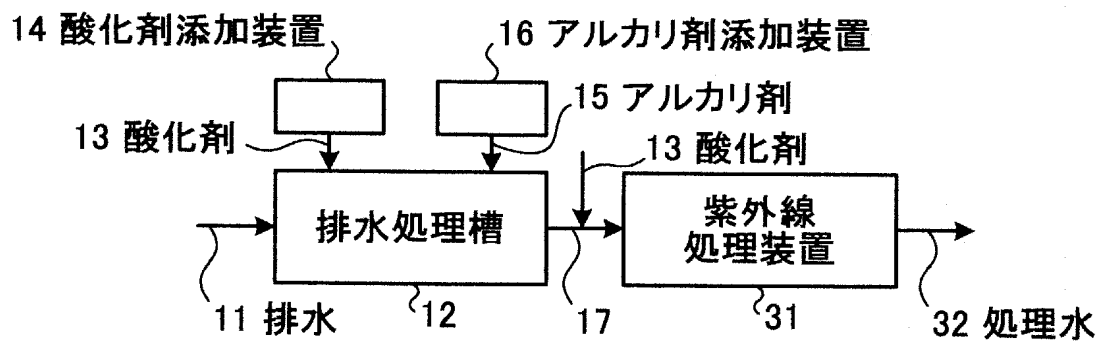
[図2]



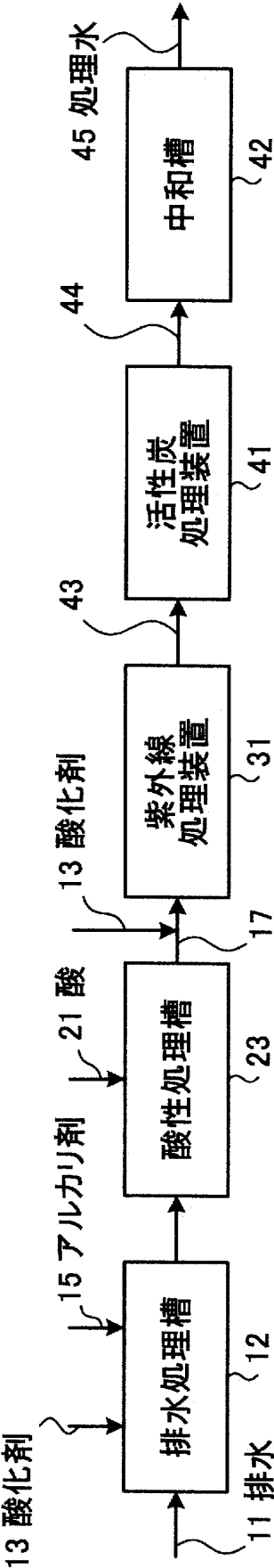
[図3]



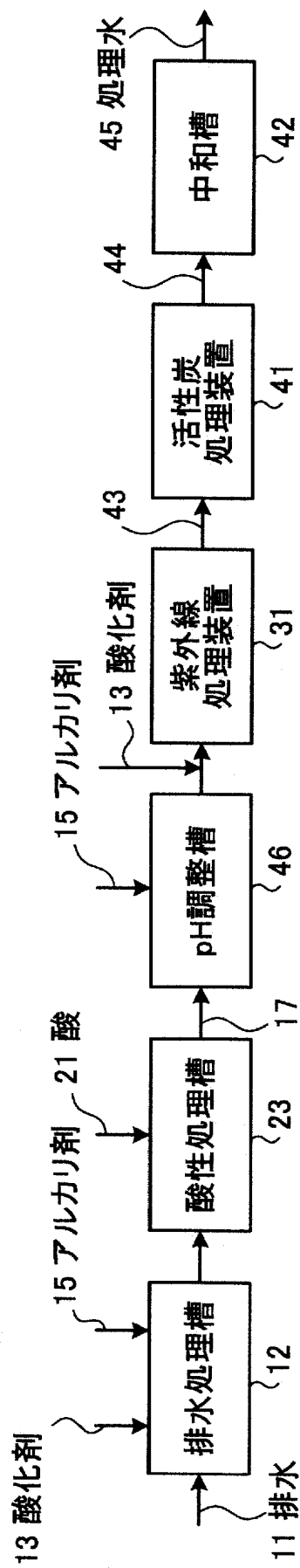
[図4]



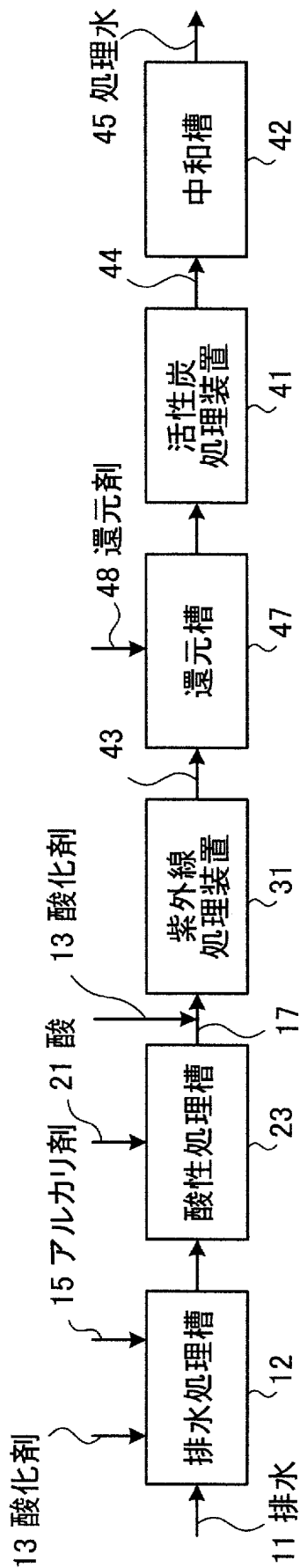
[図5]



[図6]

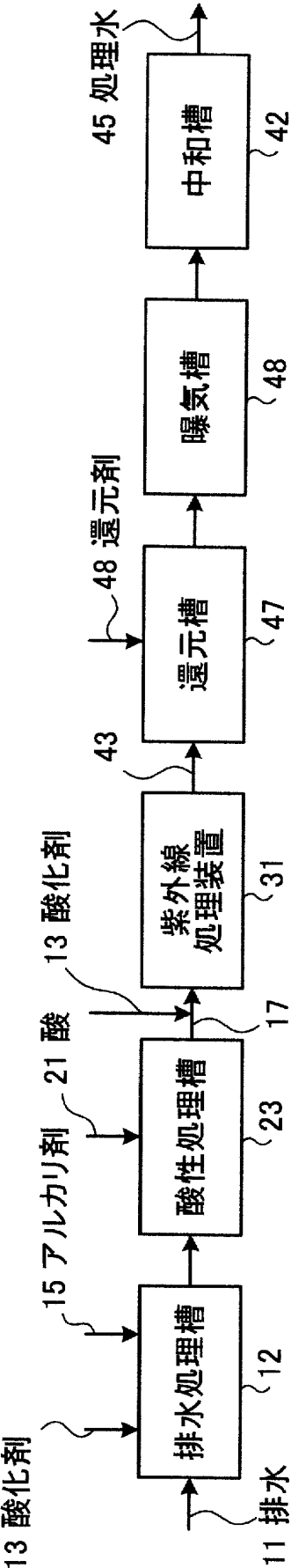


[図7]

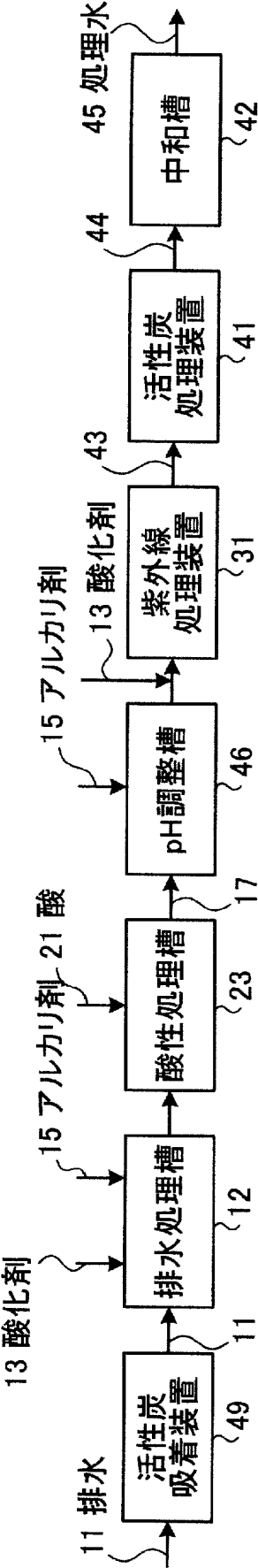




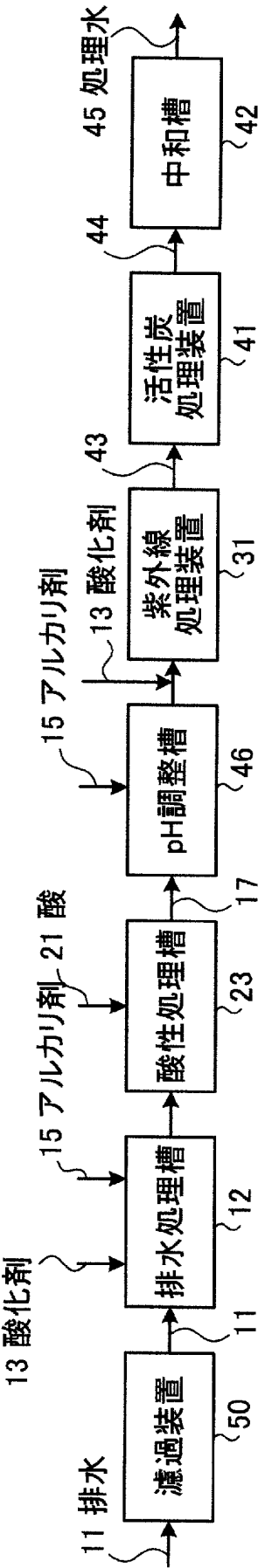
[図8]



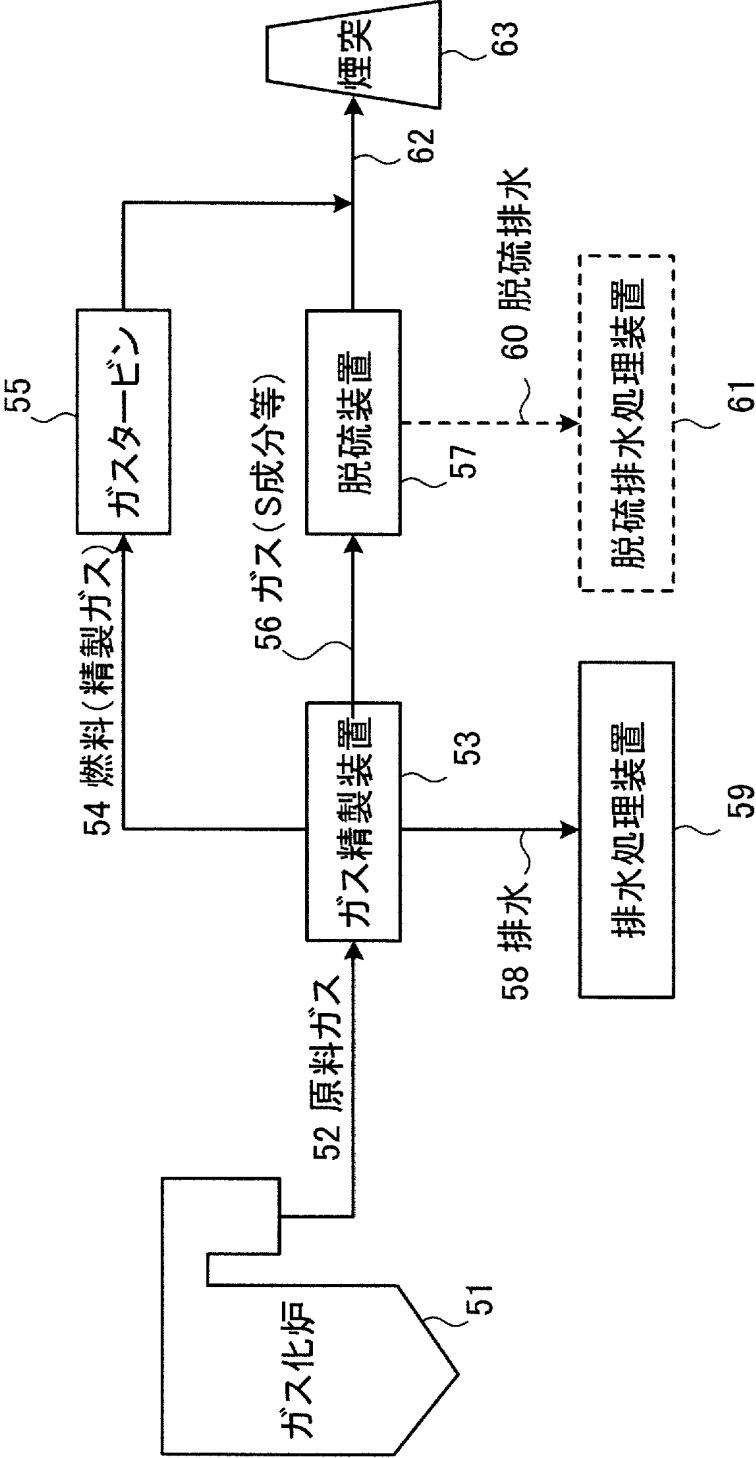
[図9]



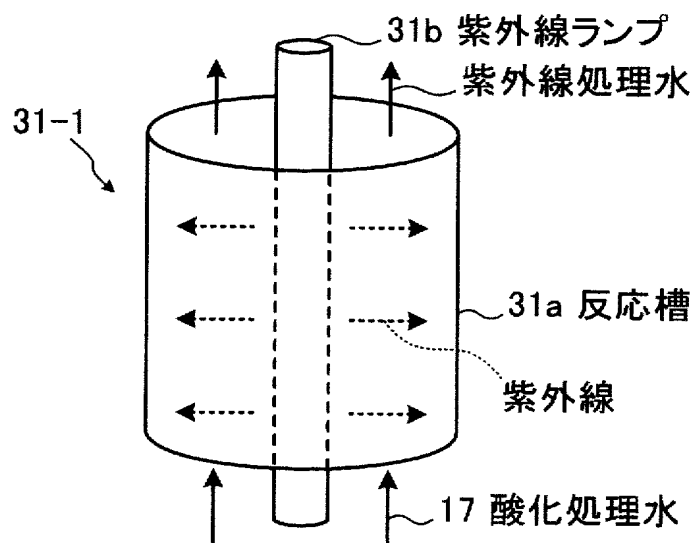
[図10]



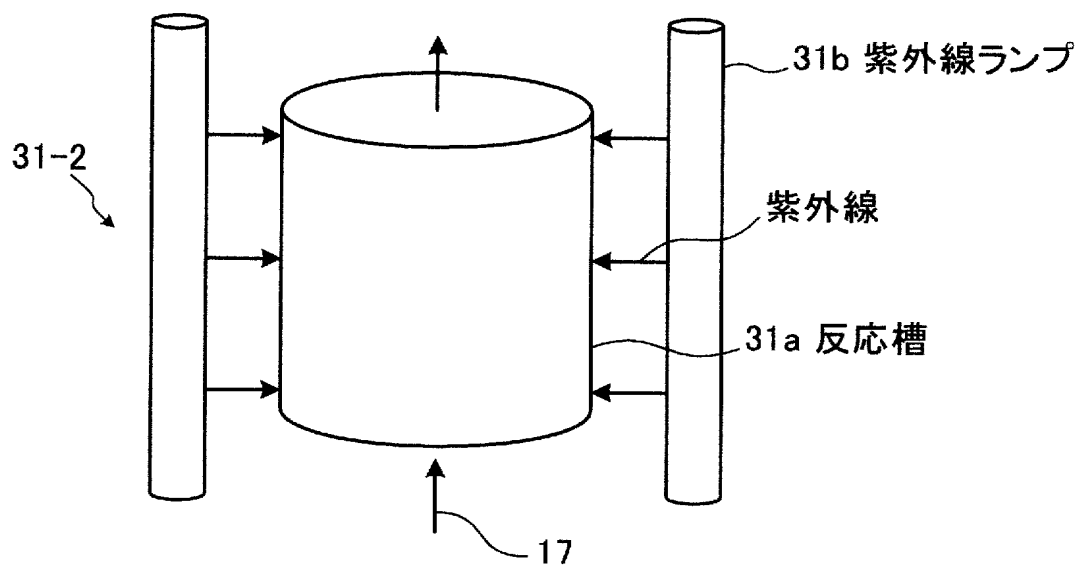
[図11]



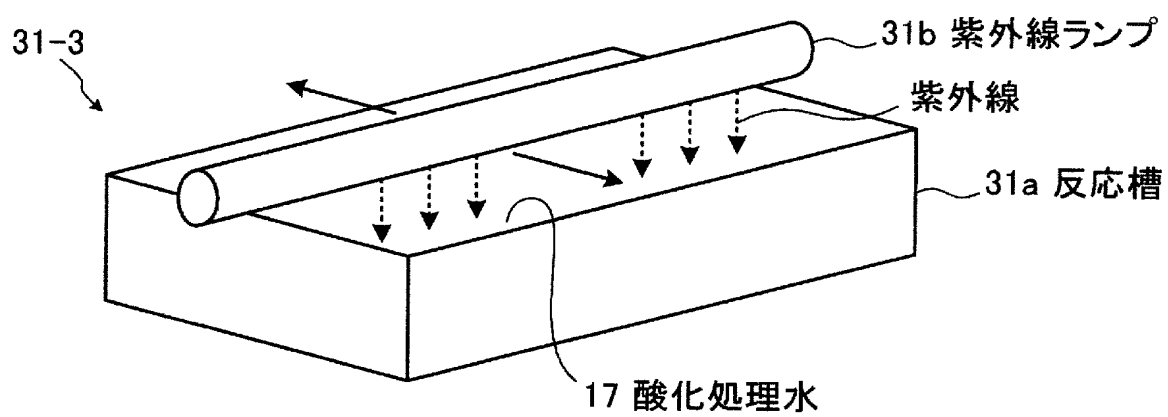
[図12]



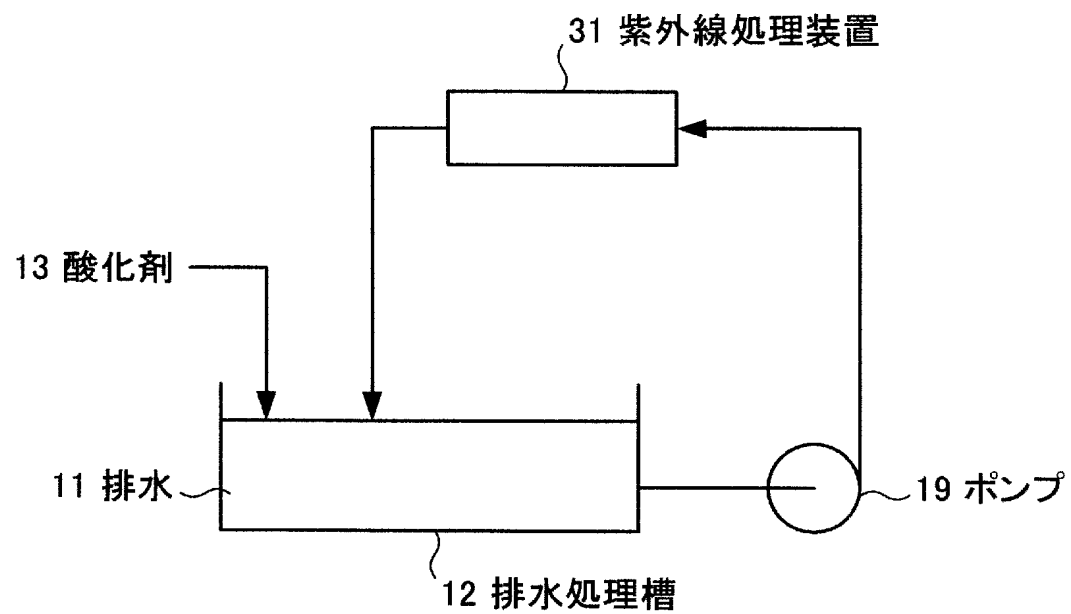
[図13]



[図14]



[図15]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002251

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/72, 1/28, 1/32, 1/66, 1/70, 9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/72, 1/28, 1/32, 1/66, 1/70, 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-102793 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Column 4, lines 15 to 26; Fig. 1 (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP 2001-129566 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Column 4, lines 18 to 20; column 5, lines 25 to 30; Fig. 1 (Family: none)	1-3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/002251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-129569 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Column 4, lines 23 to 28; Fig. 4 (Family: none)	1-3, 5-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/002251

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the inventions according to claims 1 to 13 is "a wastewater treatment apparatus for treating a wastewater containing a substance being difficult to decompose, which comprises a wastewater treatment tank for treating a waste water and an oxidizing agent addition device for adding an oxidizing agent to said wastewater treatment tank". This matter is known to the public before the priority date of the present international application, as disclosed in each document cited in this international search report, and therefore is not "special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2.  
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 3 and 5 - 7

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002251

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Further, "a wastewater treatment apparatus for treating a wastewater containing a substance being difficult to decompose, which comprises a wastewater treatment tank for treating a waste water, an oxidizing agent addition device for adding an oxidizing agent to said wastewater treatment tank, an alkali agent addition device for adding an alkali agent to the wastewater treatment tank, and an ultraviolet ray irradiation device for the irradiation of an ultraviolet ray" is also known to the public before the priority date of the present international application, as disclosed in each document cited in this international search report, and therefore is not "special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/72, 1/28, 1/32, 1/66, 1/70, 9/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/72, 1/28, 1/32, 1/66, 1/70, 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-102793 A(三菱重工業株式会社)2000.04.11 4 欄 15-26 行, 図 1(ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	JP 2001-129566 A(三菱重工業株式会社)2001.05.15 4 欄 18-20 行, 5 欄 25-30 行, 図 1(ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	JP 2001-129569 A(三菱重工業株式会社)2001.05.15 4 欄 23-28 行, 図 4(ファミリーなし)	1-3, 5-7

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 幹

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

2928

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13に係る発明に共通する事項は、「難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水を処理する排水処理槽と、該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置とを具備してなる排水処理装置」である。しかしながら、この事項は、この国際調査報告に掲げた各文献に開示されているとおりこの国際出願の優先日前に周知の事項であるから、PCT規則13.2にいう「特別な技術特徴」ではない。また、「難分解性物質を含む排水を処理する排水処理装置であって、排水を処理する排水処理槽と、該排水処理槽に酸化剤を添加する酸化剤添加装置と、前記排水処理槽にアルカリ剤を添加するアルカリ剤添加装置と、紫外線を照射する紫外線照射装置とを具備してなる排水処理装置」も、この国際調査報告に掲げた各文献に開示されているとおりこの国際出願の優先日前に周知の事項であるから、PCT規則13.2にいう「特別な技術特徴」ではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-3, 5-7

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。